

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-219270**

(43)Date of publication of application : **18.08.1995**

(51)Int.CI. **G03G 9/087**
G03G 15/20
G03G 15/20

(21)Application number : **06-011146**

(22)Date of filing : **02.02.1994**

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(72)Inventor : **HORIUCHI KAZUHISA
NAKANO SHOICHI
IWAMOTO HIROSHI**

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner and its producing method, capable of making fixing property compatible with anti-off-set property, providing a toner with excellent pulverizing property and causing no discharge from a cleaning member for fixing to a transferred paper.

CONSTITUTION: In the electrostatic charge image developing toner having at least a resin and a coloring agent, a tetrahydrofuran-insoluble portion in the resin is 2-20wt.%, the weight average molecular weight of the tetrahydrofuran- soluble portion in molecular weight distribution measured by gel permeation chromatography(GPC) is 200,000 to 400,000, the region of 500-4000 molecular weight in the tetrahydrofuran-soluble portion is 3-15wt.% and the region of &ge1,000,000 molecular weight is 3-25wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-219270

(43)公開日 平成7年(1995)8月18日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 9/087 | | | | |
| 15/20 | 1 0 4 | | | |
| | 1 0 5 | | | |

| | | |
|---------|-------|-------|
| G 0 3 G | 9/ 08 | 3 2 1 |
| | | 3 2 5 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全10頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-11146 | (71)出願人 | 000001270 コニカ株式会社 京都府新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)2月2日 | (72)発明者 | 堀内 一秀 京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 中野 祥一 京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 岩本 弘 京都府八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内 |

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 定着性と耐オフセット性を両立させることができ、粉砕性の良好なトナーおよびその製造方法を提供すること。また定着用クリーニング部材から転写紙への吐き出しのないトナーおよびその製造方法を提供すること。

【構成】 少なくとも樹脂および着色剤を有する静電荷像現像用トナーにおいて、樹脂中のテトラヒドロフラン不溶分が2～20重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布で、テトラヒドロフラン可溶分の重合平均分子量が、200,000～400,000であり、テトラヒドロフラン可溶分中の分子量500～4000の領域が3～15重量%、1,000,000以上の領域が3～25重量%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2)

特開平7-219270

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも樹脂および着色剤を含有する静電荷現像用トナーにおいて、トナー樹脂中のテトラヒドロフラン不溶分が2~20重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布で、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が200,000~400,000であり、テトラヒドロフラン可溶分中の分子量500~4000の領域が3~15重量%、1,000,000以上の領域が3~25重量%であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】少なくともテトラヒドロフラン不溶分を30~45重量%含有するビニル系樹脂及び着色剤からなる混合物を溶融混練し、得られた混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎、分级して得られる静電荷現像用トナーにおいて、該トナーの樹脂中のテトラヒドロフラン不溶分が2~20重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布で、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が、200,000~400,000であり、テトラヒドロフラン可溶分中の分子量500~4000の領域が3~15重量%、1,000,000以上の領域が3~25重量%であり、該ビニル系樹脂と該トナーの軟化温度をそれぞれT1(℃)、T2(℃)としたとき、

$$130 \leq T_2 \leq 150$$

$$7 \leq T_1 - T_2 \leq 15$$

がなりたつことを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項3】シリコンオイルを含浸したクリーニング部材を定着ローラーに当接してなる熱ローラー定着方式に用いられることを特徴とする請求項1の静電荷現像用トナー。

【請求項4】シリコンオイルを含浸したクリーニング部材を定着ローラーに当接してなる熱ローラー定着方式に用いられることを特徴とする請求項1の静電荷現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電荷現像用トナーと、その製造方法及びそれを用いた画像形成プロセスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に電子写真法においては光導電性材料よりなる感光層を有する潜像保持体(以下、感光体といふ)に均一な静電荷を与えた後、露光を行って感光体の表面に静電潜像を形成し、この静電潜像を現像剤で現像することによりトナー画像が形成される。得られたトナー画像は、紙などの転写材に転写された後、加熱あるいは加圧などによって定着され、複写画像が形成される。上述の定着する工程に関しては種々の装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーに

よる圧着加熱方式である。

【0003】圧着加熱方式は被定着シートを加圧下で熱ローラーと接触させながら通過させることにより定着を行なう方法である。この方法は加圧下で熱ローラの表面と被定着シート上のトナー像とが接触するため熱効率が非常に良く高速定着に適している。

【0004】しかしながら、かかる圧着加熱方式ではトナー像が直接熱ローラーに接触しているため、トナーの一部が定着ローラーに転移してつぎの転写紙に再転移する、いわゆるオフセット現象が発生しやすい。このため圧着加熱方式においてはトナーの耐オフセット性が優れていることが必要である。

【0005】このオフセットを防止するためにはトナー中のバインダー樹脂のガラス転移点や分子量を高め、トナーの溶融時の粘弹性を向上させることができておる。この方法によってトナーの耐オフセット性を高めることが可能である。しかし単純に粘弹性を向上させると、定着性が不十分となる場合が多い。或いは分子量の増大に伴って粉碎性の低下を生じ、生産効率の悪いトナーとなってしまう。

【0006】また定着プロセスの観点からはオフセットしたトナーが再転移しないようにローラ、ウェブ、パッドのようなクリーニング部材が熱ローラに当接して取り付けられることも行われている。これらのクリーニング部材はオフセットしたトナーを取り除くのに有効である。しかし複写を重ねていった場合にはクリーニング部材がトナーによって汚染される。クリーニング部材としてウェブを使用し、そのウェブを巻取る機械が装置されている場合には、ウェブが複写と同時に少しずつ動き、常に新しい部分が熱ローラに接触するため、ローラ、パッドに比較して面積当たりのトナー汚染は少ないが、黒化面積率の高い原稿を連続して複写した場合にはやはりトナーによる汚染が激しくなる。

【0007】この汚染したトナーは定着ローラの設定温度で長い時間存在するため溶融粘度が低下し、クリーニング部材より熱ローラに吐き出されて転写紙に筋状の汚れを発生する原因となる。さらに上ローラーから下ローラーへと転移した転写紙の裏側を汚す場合もある。

【0008】このようなクリーニング部材からのいわゆる吐き出し現象は、毎分60~80枚程度の高速機で200~300枚、特に厚めの紙をコピーすると発生する。これは通常によって定着ローラーの温度が低下し、溶融の不十分なトナーが転写紙に定着されず定着ローラーに附着することによって、クリーニング部材の汚れが激しくなるためである。また一旦定着ローラーの温度が低下した後複写を停止し、再度ローラー温度が上昇してから複写を行った場合には、上記吐き出し現象によって、紙の裏面及び表面に激しい汚れが発生する。

【0009】以上のように、トナー用の樹脂は種々の定着特性を満足する必要があるため、樹脂の熱特性、さら

(3)

特開平7-219270

3

にそれを支配する因子の1つとしての分子量分布は非常に重要なである。また、トナーには接着樹脂の他、着色剤として種々の顔料・染料や、必要に応じて荷電抑制剤、離型剤等が添加される。これらの添加剤の分散性を高め、均一なトナー粒子を作るために、混練時にはトナーの原材料にせん断力をかけることが行われているが、同時に樹脂の分子鎖が切断され、分子量の低下が発生する。したがって、所望の分子量分布を有するトナーを得るために、この混練時の分子鎖の切断を考慮して、原料となる樹脂を選択し、かつ適切な強度で混練することが必要である。

【0010】これらの問題点に関連する技術として、例えば特開平5-6029号等があるが上記問題を十分解決するものではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナーおよびその製造法を提供することである。より具体的には、定着性と耐オフセット性を両立させることができ、粉碎性の良好なトナーおよびその製造方法を提供することである。また定着用クリーニング部材から転写紙への吐き出しのないトナーおよびその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記手段によって達成することが出来る。

【0013】(1) 少なくとも樹脂および着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、トナー樹脂中のテトラヒドロフラン不溶分が2～20重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布で、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が、200,000～400,000であり、テトラヒドロフラン可溶分中の分子量500～4000の領域が3～15重量%、1,000,000以上の領域が3～25重量%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0014】(2) 少なくともテトラヒドロフラン不溶分を30～45重量%含有するビニル系樹脂及び着色剤からなる混合物を溶融混練し、得られた混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎、分級して得られる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの樹脂中のテトラヒドロフラン不溶分が2～20重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定される分子量分布で、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量が、200,000～400,000であり、テトラヒドロフラン可溶分中の分子量500～4000の領域が3～15重量%、1,000,000以上の領域が3～25重量%であり、該ビニル系樹脂と該トナーの軟化温度をそれぞれT1(℃)、T2(℃)としたとき、

130≤T2≤150

7≤T1-T2≤15

がなりたつことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製

10

4

造方法。

【0015】(3) シリコンオイルを含浸したクリーニング部材を定着ローラーに当接してなる熱ローラー定着方式に用いられることを特徴とする請求項1の静電荷像現像用トナー。

【0016】(4) シリコンオイルを含浸したクリーニング部材を定着ローラーに当接してなる熱ローラー定着方式に用いられることを特徴とする請求項1の静電荷像現像用トナーの製造方法。

10 [0017]

【作用】トナーを構成する樹脂の重量平均分子量が200,000～400,000であると、比較的定着性が良好であるが耐オフセット性あるいは吐き出しを防止するという観点では、未だ不十分であった。

【0018】テトラヒドロフラン不溶分は三次元的に架橋した高分子量体であり、高弹性であるため、定着用クリーニング部材からの吐き出し防止に効果がある。テトラヒドロフラン不溶分の含有量は2～20重量%が良く、さらに5～15重量%の範囲がより好ましい。

【0019】2重量%より少ないと吐き出しを防止することができず、20重量%を越える場合には定着性を損なう結果となる。

【0020】テトラヒドロフラン不溶分を含有させる代わりに分子量が数百万程度の成分を増やすことも考えられる。しかし、この方法で吐き出しを防止しようとすると、テトラヒドロフラン不溶分によって吐き出し防止を行なう場合より大量に含有させる必要があるため、それ以上に定着率の低下を生じ、定着領域の狭いトナーとなってしまう。また、極端な場合には定着用クリーニング部材との接着性に乏しく、クリーニングできずにそのまま次の転写材に伝移し、画像を汚してしまう。

【0021】分子量500～4000の比較的低い分子量の成分は粉碎性を高めるのに寄与する。しかしあまり多く含有する場合には粉碎時に粉碎機に附着し逆に作業性が低下することになるため、500～4000の成分は3～15重量%、さらには6～11重量%が好ましい。分子量500以下の成分は、分子数が数個の領域であり定着性向上には寄与しないため、500～4000の量が重要である。

【0022】1,000,000以上の成分は3～25重量%含有することが必要である。1,000,000以上の成分は分子の絡み合いによって、高弹性成分であるテトラヒドロフラン不溶分と定着性に寄与する分子量数十万の成分とをつなぎ合わせる役割を持つと考えられる。25重量%より多すぎる場合には上述のような定着領域が狭くなる欠点を生じる。3重量%より少ないと場合にはその効果を発現しない。そのため1,000,000以上の成分は3～25重量%含有することが必要であり、より望ましくは5～17重量%含有することである。

【0023】本発明のトナーに用いられる樹脂は、少なくともテトラヒドロフラン不溶分を30～45重量%含有す

40

50

(4)

特開平7-219270

5

るビニル系樹脂成物であり、着色剤を含有させ、適切な強度で溶融混練し、得られた混練物を冷却し、冷却された混練物を粉碎、分級することによってトナー粒子が得られる。

【0024】原料となるビニル系樹脂は全体としてトナー化後に適切な量のテトラヒドロフラン不溶分を含有する必要があり、他のトナー形成成分と混練前に30~45重量%のテトラヒドロフラン不溶分を含有することが必要である。さらに33~40重量%含有するのがより好ましい。

【0025】混練の際には、該ビニル系樹脂と該トナーの軟化温度をそれぞれT1(℃)、T2(℃)としたとき、

130≤T2≤150

7≤T1-T2≤15

となるような混練条件で混練をおこなうことが必要である。

【0026】軟化温度の変化幅(T1-T2)が7℃より小さいような混練条件下では混練強度が不十分ために内添剤の分散が不十分となり、過酷した離型剤成分や荷電制御剤成分が感光体あるいはスリーブに付着、成膜し強度低下や黒帯状の汚れを発生する原因を作る。15℃を超える程の高せん断力で混練が行われた場合には本来含まれているべき樹脂のテトラヒドロフラン不溶分すなわち高彈性成分がなくなってしまい好ましくない。

【0027】混練時の温度条件、混練機内での滞留時間等を制御することによって、適切な混練強度でトナーを作成することができる。

【0028】ここにおいて、各物理化学特性の測定法を述べれば、下記のことである。

【0029】(軟化温度の測定方法)高化式フローテスター(島津製作所製)を用いて1cm³の試料を昇温速度6℃/minで加热しながらプランジャーにより20kg/cm²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルから押し出すようにし、これにより当該フローテスターのプランジャーが5mm降下したときの温度を軟化温度とする。

【0030】(テトラヒドロフラン不溶分)本発明でのテトラヒドロフラン不溶分とは樹脂組成中のテトラヒドロフランに対して不溶性となったポリマー成分の重量割合を示し、テトラヒドロフラン不溶分とは以下のように測定された値をもって定義する。

【0031】すなわち、トナーサンプルあるいは樹脂サンプル0.5~1.0gを秤量し、円筒滤紙(たとえば、東洋滤紙製No.86R)にいれてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてテトラヒドロフラン100~200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分より溶媒を除去した後、100℃で数時間乾燥してテトラヒドロフラン可溶樹脂成分を秤量することで求められる。

【0032】トナー中のテトラヒドロフラン不溶分を測定する場合には樹脂成分以外のテトラヒドロフラン不溶

6

分、たとえばカーボンブラック、マグネットайのような顔料の量等を適切な手段で定量しておくことも必要である。

【0033】上記の操作で得られた溶媒可溶成分の蒸発乾固物は、テトラヒドロフランに溶解させ、サンブル処理フィルターを通過させた後、GPCの試料とすることができる。

【0034】本発明においてテトラヒドロフラン可溶分のGPCによるクロマトグラムは次の条件で測定される。すなわち、40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフランを、毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のテトラヒドロフラン試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を数種の单分散ポリスチレン標準試料により作成された観察銀の対数値とカウント数の関係から算出する。検量線用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co. 説あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が6×10⁴、2.1×10⁴、4×10⁴、1.75×10⁴、5.1×10⁴、1.1×10⁴、3.9×10⁴、8.6×10⁴、2×10⁴、4.48×10⁴のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いることが適當である。また検出器にはR1(屈折率)検出器を用いる。

【0035】なおカラムとしては市販のポリスチレンゲルカラムを複数組み合わせるのが良く、たとえばWaters社製のμ-syringe 1500、10⁴、10⁴、10⁴の組み合わせや、昭和电工社製の shodex KF-80Mや、KF-801、803、804、805の組み合わせやKA-802、803、804、805の組み合わせ、あるいは東洋ソーダ製のTSKgel G 1000H、G 2000H、G 3000H、G 4000H、G 5000H、G 6000H、G 7000H、GMHの組み合わせが好ましい。本発明の分子量500~4000、あるいは1,000,000以上のバインダー樹脂に対する重量%は、GPCによるクロマトグラムのチャート紙の500~4000、あるいは1,000,000以上の部分を切り抜き、重量比を計算し、前記のテトラヒドロフラン不溶分の重量%を用い、全体のバインダー樹脂に対する重量%を算出する。

【0036】(結着剤)本発明に用いるトナーの原材料は、公知である全てのものが使用できるが、本発明に掛かる結着剤のうち、ステレン・アクリル系樹脂を構成する单量体としては、ステレン・o-メチルステレン・m-メチルステレン・p-メチルステレン・α-メチルステレン・p-クロロステレン・3,4-ジクロロステレン・p-フェニルステレン・p-エチルステレン・2,4-ジメチルステレン・p-t-ブチルステレン・p-n-ヘキシルステレン・p-n-オクチルステレン・p-n-ノニルステレン・p-n-デシルステレン・p-n-ドデシルステレンの様なステレンあるいはステレン誘導体、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸n-ブチル・メタクリル酸イソブ

(5)

特開平7-219270

7

ビル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸t-ブチル・メタクリル酸n-オクチル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアリル・メタクリル酸ラウリル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸t-ブチル・アクリル酸n-オクチル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・アクリル酸ラウリル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体等が具体的に樹脂を構成する単体として挙げられ、これらは単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0037】また、ステレン・アクリル系以外の接着樹脂を構成する単体としては、エチレン・プロピレン・イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル・塩化ビニリデン・臭化ビニル・溴化ビニル等のハログン系ビニル類、プロピオン酸ビニル・酢酸ビニル・ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル・ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン・ビニルエチルケトン・ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール・N-ビニルインドール・N-ビニルビロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン・ビニルビリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0038】〈使用可能な架橋剤〉架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。接着樹脂は本発明の目的を達成するために以下に例示するような架橋性モノマーで架橋された重合体であることが好ましい。芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチエンクリゴールジアクリレート、1,3-ブタングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ベンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチエンクリゴールジアクリレート、トリエチエンクリゴールジアクリレート、テトラエチレンクリゴールジアクリレート、ポリエチレンクリコール#400ジアクリレート、ポリエチレンクリコール#600ジアクリレート、ジプロピレンクリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチ

10

8

レン(2)-2,2,-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2,-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；さらには、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化成)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアスレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0039】これらの架橋剤は、他のモノマー成分100重量部に対して、0.01～5重量部、さらには0.03～3重量部、用いることが好ましい。

【0040】これらの架橋性モノマーのうち、トナー用接着樹脂に、疎着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

【0041】〈樹脂合成の方法〉本発明に関するビニル系樹脂の低分子量重合体を得るには塊状重合法、溶液重合法を用いることができるが、反応がコントロールしやすい点、比較的温和な条件下で重合が可能なことから、溶液重合法をもちいることが好ましい。

【0042】また高架橋域の高分子量成分を得る重合法としては、乳化重合法や懸滴重合法が好ましい。

【0043】このうち乳化重合法では、反応液の調整が容易であり、重合の行われる相(重合体と単体体とからなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。さらに、重合プロセスが簡単であること及び重合生成物が微細粒子であるために、他の方法に比較して有利であるものの、添加した乳化剤のため生成した樹脂が不純になりやすく、樹脂を取り出すには塩析等の操作が必要である。この点では懸滴重合が優長な方法であるのでより好ましい。

【0044】懸滴重合法では、懸滴状態で低分子量重合体または共重合体を含んだモノマー混合物を、架橋剤と共に重合することによって、樹脂組成物はパール状に形状が整い、低分子量重合体または共重合体から架橋域成分を含む、中・高分子量重合体または共重合体までが、均一に混合された好ましい状態で得ることもできる。

【0045】〈着色剤〉着色剤としては例えばカーボンブラック、クロムイエロー、チュボンオイルレッド、キノリンイエロー、フタロシアニンブルー及び、磁性体等が挙げられる。この場合の磁性体としてはフェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱

20

20

30

40

50

(6)

特開平7-219270

9

処理を施す事により強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる合金等を挙げる事が出来る。

【0046】(その他の添加剤)荷電制御剤としてはニグロシン系染料、4級アンソニウム塩化物、アルキルピリジニウム化合物及び2箇以上の中性を含む有機性の塩類ないしは塩基等を用いることができる。

【0047】能型剤としては例えば数平均分子量(該数平均分子量は高温GPCでのポリスチレン分子量換算値を示す)が1500~5000の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等のポリオレフィンワックス、例えばマイクロワックス、フィッシャートロブショウワックス等の高融点パラフィンワックス、例えば脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸高級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル等のエステル系ワックス、アミド系ワックス等を用いることができる。

【0048】前述した原材料を適切に配合し、混合・溶融・冷却・粉碎・分級・工程を経て着色粒子を得る。

【0049】次に、無機微粒子及び必要に応じて他の物質を外部添加剤として混合するが、無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げる事ができる。これらは、媒水化して使用しても良く、特に媒水化されたシリカが好ましい。また感光体として近年、負帯電性の有機感光体が主流となりつつあり、トナーとして正帯電性を有するものが求められている。そこで該媒水性シリカ微粒子の帯電性が正帯電性が求められ、例えばアミノ変性シランカッブリング剤、アミノ変性シリコーンオイル、ポリシリコサンアンモニウム塩、オルガノポリシリコキサンと3-アミノプロピルトリエトキシシララン等のアミン変性シリコン化合物により表面処理された媒水性シリカを好ましく用いることができる。また、その他の外部添加剤としては、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、あるいは低分子量ポリプロピレンの如き定着助剤が挙げられる。

* 【0050】無機微粒子の使用量は、トナー全体の0.01~5重量部の範囲が好ましく、特に0.05~2重量部の範囲が好ましい。

【0051】2成分現像剤を構成するキャリアとしては、従来公知のキャリアを使用する事ができ、鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属化合物の粒子に、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、ベンタフルオロ-n-ブロビルメタクリレート等のフッ素樹脂、シリコーン樹脂、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、アラルキルアルコール、アルケニルアルコール等とのエステル化物、ステレン及びその誘導体等を被覆してなるキャリアを好ましく用いる事ができる。かかるキャリアの体積平均粒径は20~200μmの範囲が好ましく、特に30~150μmの範囲が好ましい。

【0052】本発明で用いられるシリコンオイルを含浸したクリーニング部材としては、クリーニングウェブ、クリーニングパッド、クリーニングローラー等が挙げられ、クリーニングウェブ、クリーニングローラーが好ましく用いられる。またシリコンオイルとしては、25°Cでの動的粘度が1000~50000センチポイス(cps)のものが好適に用いられる。

【0053】本発明にかかる感光前像現像用トナーを作成するには接着樹脂、着色剤(例えば、顔料、染料または/及び磁性体)、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により十分混合し、加熱ロール、ニーダー、エクストローダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を互いに相溶せしめたなかに着色剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の趣旨はこれに限定されない。

【0055】樹脂台成の実施例

(合成例1)

*40

70重量部

26重量部

0.5重量部

30重量部

45重量部

20重量部

0.3重量部

1.2重量部

0.7重量部

ステレン
n-ブチルアクリレート
ジ-tert-ブチルバーオキサイド

上記樹脂
ステレン
n-ブチルアクリレート
ジビニルベンゼン
ベンゾイルバーオキサイド
ジ-tert-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサンエート

(7)

特開平7-219270

11

上記混合液にポリビニルアルコール部分ケン化物0.15重量部を溶解した水170重量部を加え、懸濁分散液とした。水50重量部を加え、窒素置換した反応器に上記懸濁分散液を添加し、懸濁混合を行い、樹脂Aを得た。

【0056】また合成した樹脂についてテトラヒドロフラン不溶分の測定を行った。

* 【0057】同様にして樹脂を合成し、本発明内のものA～Iの9種類、本発明外のものJ～Rまでの9種類を作製した。これらは表1にまとめて記す。

【0058】
【表1】

*

| 試験番号 | 低分子量部 | | | | | 高分子量部 | | | | 不溶分 | 溶剤剤 | |
|------|-------|------|-----|-----|------|-------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | St | n-BA | BMA | MMA | 2EHA | St | n-BA | BMA | MMA | 2EHA | | |
| A | 73 | 22 | | | | 46 | 18 | 0 | 6 | 0 | 35 | 0.3 |
| B | 75 | 25 | | | | 49 | 14 | 12 | 0 | 0 | 35 | 0.4 |
| C | 60 | | 40 | | | 42 | 0 | 34 | 6 | 0 | 36 | 0.5 |
| D | 74 | 28 | | | | 35 | 18 | 0 | 13 | 0 | 30 | 0.4 |
| E | 70 | 15 | | 15 | | 37 | 17 | 0 | 16 | 0 | 30 | 0.5 |
| F | 68 | 18 | | 12 | | 40 | 0 | 0 | 15 | 20 | 50 | 0.6 |
| G | 64 | | 58 | | | 40 | 6 | 35 | 0 | 0 | 40 | 0.5 |
| H | 67 | 15 | 38 | | | 22 | 10 | 18 | 9 | 0 | 35 | 0.4 |
| I | 75 | 10 | | 15 | | 42 | 14 | 6 | 7 | 7 | 40 | 0.8 |
| J | 75 | 25 | | | | 50 | 13 | 12 | 0 | 0 | 40 | 0.3 |
| K | 74 | 17 | | 9 | | 45 | 15 | 11 | 0 | 9 | 35 | 1.0 |
| L | 65 | 19 | | 15 | | 40 | 11 | 10 | 0 | 10 | 30 | 0.8 |
| M | 70 | 50 | | | | 30 | 23 | 0 | 15 | 0 | 35 | 0.4 |
| N | 74 | 8 | | | | 41 | 18 | 0 | 15 | 0 | 30 | |
| O | 74 | 26 | | | | 39 | 7 | 0 | 7 | 12 | 35 | 0.2 |
| P | 70 | 20 | 50 | 10 | | 43 | 0 | 18 | 0 | 0 | 30 | 0.3 |
| Q | 70 | 20 | | 17 | | 45 | 20 | 15 | 0 | 0 | 40 | 0.5 |
| R | 68 | 15 | | | | 40 | 6 | 11 | 0 | 0 | 40 | |

St : スチレン n-BA : ノルマルブチルアクリレート

BMA : プチルメタクリレート MMA : ノルメタクリレート

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート DVB : ジビニルベンゼン

EGMA : エチレンジリコルジメタクリレート LPA指数 : 一段目の重合で得た樹脂を二段目に用いた重合指数

【0059】(実施例①)

接着樹脂 樹脂A
着色剤 カーボンブラック
触型剤1 ポリプロピレン(分子量4000)
着色剤御剤 クロム鉛錠

100重量部

8重量部

2重量部

1重量部

上記成分を混合・溶融・混練・粉碎・分級し体積平均粒径8.5μmの着色粒子を得た。粉碎の際には粉碎性的評価も併せて行った。

【0060】粉碎性は、溶融混練後、開口部が2mmの大きさのメッシュを通してできるように粗粉碎した原料を、ジェット気流を用いた粉碎機PJM-100(日本ニューマチック製)に10g/minの供給量、8.5kg/cm²のエア一圧で粉碎したときの粉碎粒径をもって評価した。

【0061】トナーの平均粒径は、コールターカウンタ49 1粒度分布測定器TA-II型を用い、100μmのアーバチヤーを使ったときの体積平均粒径である。

* 【0062】上記のようにして作成したトナーについてテトラヒドロフラン不溶分の測定および分子量分布の測定を行った。

【0063】分子量分布の測定にはGPC(Waters社製の高速液体クロマトグラフ150C)を用い、カラムは昭和電工製の社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 809Pの組み合わせを用いた。試料速度は樹脂成分5mg/mlとなるように調整した。

【0064】さらに該着色粒子100重量部に対し、脱水化処理したシリカを1.0重量部添加した。

【0065】また、

1.8重量部

100重量部

着色剤1を得た。

【0067】以上の現像剤1を、加熱ローラーの設定温度及び加熱ローラーの線速度を可変調整できるように改造した電子写真複写機「U-BIX 5082」(コニカ(株)社製)改造機を用いて実写テストを行い、オフセット、定着性の評価を行った。

以上のキャリヤ原料を、水平回転混型混合機に投入し、水平回転翼の周速が8m/sとなる条件で30℃で5分間混合搅拌した後、60℃に加熱して20分間搅拌して、樹脂被覆キャリヤを製造した。これをキャリヤ1とする。

【0066】これらのトナーを5重量部と、キャリヤ1を95重量部とをWコーン型混合器を用いて混合し、現50着色性の評価を行った。

(3)

特開平7-219270

13

【0068】なおオフセット、定着性の評価の際にはクリーニング部材を熱ローラーより解除した状態で行った。

【0069】定着性の評価は、上ローラの設定温度を150~240°Cの範囲内で段階的に変化させながら、定着ローラーの線速410mm/secで定着トナー画像を形成する実写テストを行い、得られた定着トナー画像の一部を抜き試験により一定荷重をかけてこすったあと、マクベス濃度計で画像濃度の変化率を測定して変化率70%以上を示す最低の設定温度（最低定着温度）を求めた。

【0070】また、下ローラを上ローラの設定温度に近い温度に保ち、クリーニング部材をはずした状態としたほかは上記定着性の評価と同様にして定着トナー画像を形成し、その直後白紙の記録材を同様の条件下で定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視により観察する操作を各設定温度において行い、トナー汚れが発生したときの最低の設定温度（オフセット発生温度）を求めた。

【0071】なお上記加熱ローラ定着器はアルミシリンダの表面をパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆した直径60mmの加熱ローラと、シリコンゴムの表面をパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体により被覆した直径65mmの圧着ローラとを有しており、2.3kg/cm²の圧力を加えて定着するものである。

【0072】これらの結果に加えて、熱ローラーの設定温度を200°C、定着ローラーの線速410mm/secに固定 *

樹脂E

磁性粉

荷電制御剤（クロム錯体）

ポリプロピレン（分子量4000）

以上を混合した後、混練・粉碎・分級して体積平均粒径が8.9μmの磁性トナーを得た。粉碎性の評価も実施例1と同様の方法で行った。

【0079】この磁性トナー100部に対して疎水性シリカを0.4部添加して本発明のトナー5を得た。

【0080】トナー5をコニカ（株）製U-8IX 4155を一成分用に改造した複写機用い、実施例1と同様にオフセット、定着性、吐き出し、画像濃度、感光体へのフィルミングの評価を行った。ただし、定着性、オフセット性の評価の際には、定着ローラーの線速310mm/secで、20,000枚の実写テストの際には、熱ローラーの設定温度は200°C、定着ローラーの線速310mm/secに固定し、粘度10,000cP/sのシリコンオイルを含浸したクリーニングウェーブを熱ローラーに当接させて実写テストを行った。

【0081】なお上記加熱ローラ定着器はアルミシリンダの表面をパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体で被覆した直径40mmの加熱ローラと、シリコンゴムの表面をパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体により被覆した直径40mmの圧着ローラとを有しており、3.50

* し、粘度30000cP/sのシリコンオイルを含浸したクリーニングローラーを熱ローラーに当接させて、黒化面積率5%の原稿を400枚、引き続いて黒化面積率15%の原稿を100枚を繰り返す複写パターンで20,000枚の実写テストを行い、吐き出しの状況、画像濃度および感光体へのフィルミングの有無を評価した。尚、複写用転写紙には、Xerox紙（75g/m²）を使用した。結果は表3に示す。

【0073】吐き出しレベルは温度低下したときに生ずる黒筋状の汚れを目視で評価し、限度見本に従ってランク付けを行った（L1～L3）。また一旦温度低下した後に設定温度に戻るまで待ち、次に適した紙の汚れを目視で評価し、限度見本に従ってランク付けを行った（H1～H3）。数字の小さい方がよい結果であり、それよりL1、H1までは許容レベルである。

【0074】画像濃度は、マクベス濃度計を用いて、反射絶対濃度を測定した。

【0075】感光体へのフィルミングは20,000枚の実写評価が終了した後、感光体を観察して評価した。

【0076】（実施例の～④）樹脂Aの代わりに樹脂B～Dを使用した他は実施例1と全く同様にして現像剤2～4を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0077】（実施例⑤）樹脂E、磁性粉、荷電制御剤、ポリプロピレンを以下のよう配合比で磁性トナーを作成した。

【0078】

56部

46部

1部

3部

5kg/cm²の圧力を加えて定着するものである。

【0082】（実施例⑥～⑨）樹脂Eの代わりに樹脂F～Iを使用した他は実施例5と全く同様にしてトナー6～9を作成し、実施例5と同様の評価を行った。

【0083】（比較例①～⑤）樹脂Aの代わりに樹脂J～Nを使用した他は実施例1と全く同様にしてトナー10～14を作成し、実施例1と同様の評価を行った。

【0084】（比較例⑥～⑨）樹脂Eの代わりに樹脂O～Rを使用した他は実施例5と全く同様にしてトナー15～18を作成し、実施例5と同様の評価を行った。

【0085】以上の各実施例、比較例の特性値測定結果を表2に、性能評価結果を表3に示す。この結果から明らかなるごとく、本発明内のものは、最低定着温度、オフセット発生温度、吐き出しレベル、画像濃度、感光体フィルミング特性の全ての点で、実用上問題のないレベルにあるのに対し、発明外の比較例のものはいずれかの特性に問題がある。実用的見地で見ると、いずれかの特性に問題が出れば使用出来ず、これらのものは実用的価値はきわめて低いものである。

【0086】

(9)

特開平7-219270

15

16

[表2]

| | THF不溶分(%) | | 分子量分布(%) | | | 軟化温度(℃) | | |
|--------|-----------|-----|----------|-------------------|------|---------|-------|-------|
| | 樹脂 | トナー | 500~4000 | 10 ⁵ < | MW* | T1 | T2 | T1-T2 |
| 実 例 | ① | 36 | 10 | 5.2 | 8.4 | 30.1 | 159.3 | 140.1 |
| | ② | 32 | 5 | 3.8 | 10.5 | 28.3 | 152.4 | 141.2 |
| | ③ | 26 | 3 | 12.4 | 22.2 | 25.9 | 148.6 | 134.8 |
| | ④ | 38 | 14 | 10.1 | 15.7 | 33.4 | 145.7 | 131.5 |
| 比 較 | ⑤ | 41 | 3 | 11.8 | 15.8 | 35.6 | 154.1 | 147.1 |
| | ⑥ | 40 | 11 | 9.6 | 20.8 | 29.7 | 152.2 | 143.8 |
| 例 外 | ⑦ | 38 | 18 | 8.7 | 11.9 | 28.3 | 141.8 | 134.0 |
| | ⑧ | 37 | 13 | 10.3 | 24.0 | 21.1 | 155.0 | 140.5 |
| | ⑨ | 36 | 14 | 12.1 | 15.7 | 29.8 | 153.5 | 143.6 |
| | ⑩ | 36 | 0 | 12.8 | 8.5 | 25.4 | 151.2 | 128.5 |
| 比 較 | ⑪ | 41 | 27 | 4.5 | 10.2 | 29.8 | 152.3 | 148.0 |
| | ⑫ | 40 | 6 | 1.0 | 11.8 | 35.6 | 149.7 | 138.5 |
| | ⑬ | 35 | 14 | 5.1 | 28.2 | 37.8 | 154.1 | 145.5 |
| | ⑭ | 47 | 22 | 8.1 | 22.3 | 34.8 | 157.1 | 144.1 |
| 例 外 | ⑮ | 28 | 1.0 | 12.3 | 10.2 | 21.5 | 157.6 | 126.0 |
| | ⑯ | 38 | 10 | 10.4 | 32.7 | 48.6 | 155.9 | 153.1 |
| | ⑰ | 38 | 0 | 13.5 | 5.2 | 28.6 | 150.6 | 136.5 |
| | ⑱ | 38 | 19 | 11.5 | 10.8 | 31.5 | 148.3 | 145.5 |

*: 運送平均分子量 × 10⁻³

[0087]

* * [表3]

| | 粉碎性 (μm) | 最適定着 温度(℃) | われ発生 温度(℃) | 吐き出し レベル | 固着温度 | 感光体 フィルミング | |
|--------|-------------|---------------|---------------|-------------|--------|---------------|---------------|
| | | | | | | 感光体 フィルミング | 感光体 フィルミング |
| 実 例 | ① | 8.1 | 150 | 230 | なし | 1.32-1.34 | なし |
| | ② | 7.8 | 160 | 240まで○ | L1, R1 | 1.34-1.37 | なし |
| | ③ | 7.8 | 170 | 240 | なし | 1.35-1.41 | なし |
| | ④ | 8.0 | 160 | 240 | なし | 1.31-1.40 | なし |
| 比 較 | ⑤ | 7.6 | 170 | 240まで○ | R1のみ | 1.35-1.43 | なし |
| | ⑥ | 7.8 | 160 | 230 | なし | 1.31-1.34 | なし |
| | ⑦ | 8.3 | 170 | 220 | R1のみ | 1.33-1.35 | なし |
| | ⑧ | 7.6 | 170 | 240まで○ | なし | 1.34-1.37 | なし |
| 例 外 | ⑨ | 7.3 | 150 | 220 | L1, R1 | 1.30-1.40 | なし |
| | ⑩ | 7.6 | 160 | 220 | L3, R3 | 1.35-1.39 | なし |
| | ⑪ | 8.2 | 160 | 240 | L1, R1 | 1.10-1.31 | 帶状の汚れ発生 |
| | ⑫ | 9.2 | 180 | 240 | L2, R3 | 1.31-1.35 | なし |
| 比 較 | ⑬ | 8.1 | 200 | 240まで○ | なし | 1.30-1.35 | なし |
| | ⑭ | 8.5 | 160 | 230 | L1, R2 | 1.32-1.40 | なし |
| | ⑮ | 7.9 | 160 | 210 | R3, L3 | 1.35-1.39 | なし |
| | ⑯ | 8.9 | 200 | 240まで○ | R1のみ | 1.14-1.34 | なし |
| 例 外 | ⑰ | 8.5 | 170 | 210 | L3, R3 | 1.23-1.35 | なし |
| | ⑱ | 8.0 | 170 | 230 | L2, R2 | 1.02-1.38 | 帶状の汚れ発生 |

[0088]

【発明の効果】本発明により、定着性と耐オフセット性を両立させることができ、粉碎性の良好なトナーおよび

その製造方法を提供することが出来る。また定着用クリ

ーニング部材から転写紙への吐き出しのないトナーおよ

びその製造方法を提供することが出来る。

(10)

特開平7-219270

フロントページの焼き

(51)Int.Cl.*

識別記号 戸内整理番号

F I
G 03 G 9/08

技術表示箇所
381